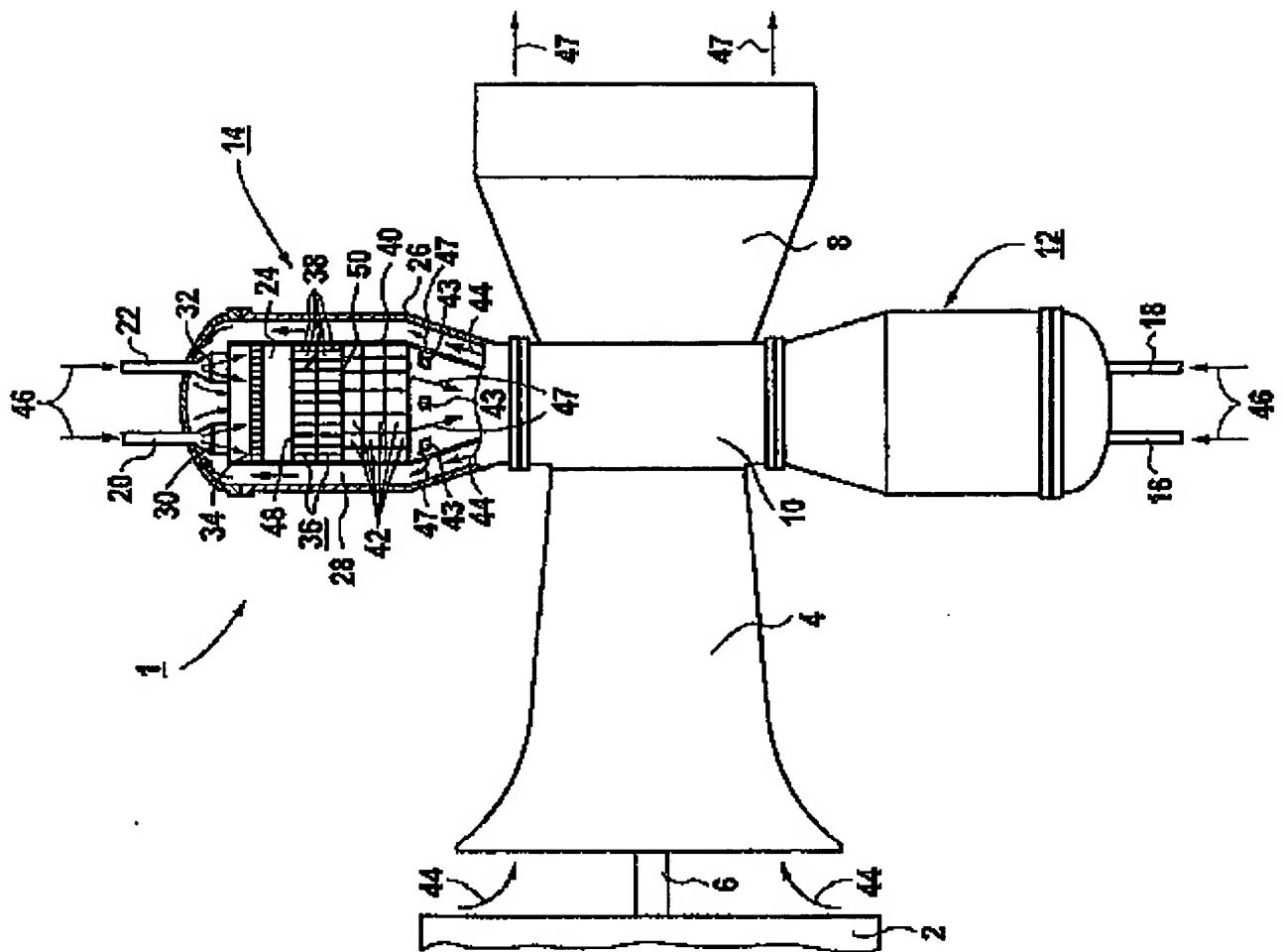


AN: PAT 1998-180259  
TI: Catalytic method for combustion of fossil fuel in combustion plane, e.g. gas turbine chamber involves feeding mixture of fuel and oxygen or air across oxidation catalyser containing rutile titanium oxide and thermally stable dopant  
PN: **DE19637727-A1**  
PD: 19.03.1998  
AB: The method involves bringing a mixture of fuel (46) and oxygen, or of fuel and fresh-air (44) with a leaner than stoichiometric oxygen content, into contact with an oxidation catalyser (36). The catalyser is built into a gas flow path, such as a gas turbine (1) combustion chamber (24) and contains the rutile form of titanium dioxide as the catalytically active material. The catalytic effect of the oxidation catalyser may be dependent on the oxygen content of the gas mixture or the fuel feed rate. The catalytic combustion may support or precede a burner-induced combustion of fossil fuels, or may be used in combination with a premixing or diffusion chamber. The catalytic material may include dopant, which comprises a thermally stable compounds of elements between 58 and 73 in the periodic table, or compounds of scandium, yttrium, or lanthanum. The ration of dopant to titanium dioxide is from 30:0 % wt. to 70:100 % wt.; Ensures minimum content of nitrogen oxide in combustion gases.  
PA: (SIEI ) SIEMENS AG;  
IN: HUMS E;  
FA: **DE19637727-A1** 19.03.1998; JP2001500603-W 16.01.2001; WO9812479-A1 26.03.1998; EP925474-A1 30.06.1999;  
CO: AT; BE; CH; DE; DK; EP; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; JP; LI; LU; MC; NL; PT; SE; US; WO;  
DN: JP; US;  
DR: AT; BE; CH; DE; DK; ES; FI; FR; GB; GR; IE; IT; LU; MC; NL; PT; SE; LI;  
IC: B01J-021/06; F23R-003/40;  
DC: Q73;  
FN: 1998180259.gif  
PR: DE1037727 16.09.1996;  
FP: 19.03.1998  
UP: 06.02.2001

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

01P 10197



53

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Off nl ungungsschrift**  
⑩ **DE 196 37 727 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
**F 23 R 3/40**

②1 Aktenzeichen: 196 37 727.7  
②2 Anmeldetag: 16. 9. 96  
④3 Offenlegungstag: 19. 3. 98

DE 196 37 727 A 1

⑦1 Anmelder:  
Siemens AG, 80333 München, DE

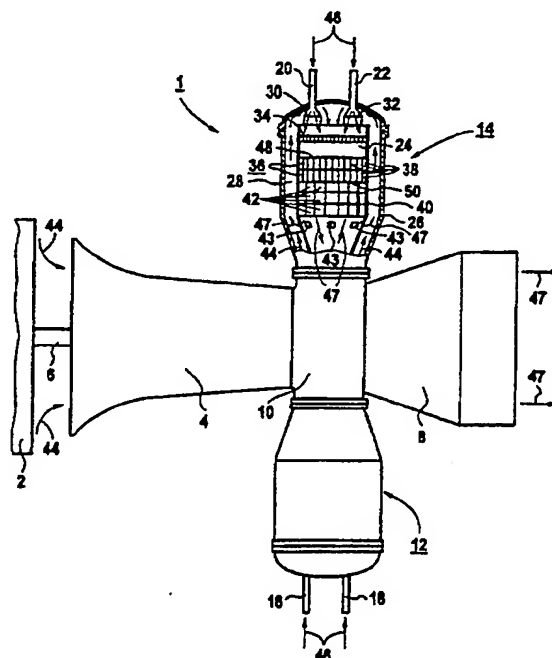
⑦2 Erfinder:  
Hums, Erich, Dipl.-Chem. Dr., 91093 Heßdorf, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:  
DE 1 95 09 893 C1  
DE-OS 23 15 210  
US 40 40 252  
US 39 43 705  
EP 05 76 697 A1  
WO 93 18 347

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur katalytischen Verbrennung eines fossilen Brennstoffs in einer Verbrennungsanlage und Anordnung zur Durchführung dieses Verfahrens

⑤7 Bei der Verbrennung eines fossilen Energieträgers in einer Verbrennungsanlage (1) entstehen unerwünschte Stickoxide. Die Generation dieser Stickoxide steigt überproportional mit der Temperatur in der Verbrennungsanlage (1) an. Um die Erzeugung der Stickoxide zu vermindern, sieht die Erfindung vor, daß der Brennstoff (46) samt Sauerstoff oder Frischluft (44) mit einem Oxidationskatalysator (36) kontaktiert wird. Das verwendete Katalysatormaterial soll außer Titanoxid in der Rutilmodifikation bevorzugt auch noch Dotierungsstoffe enthalten, die aus Verbindungen der Elemente der Ordnungszahlen 38 bis 72 des Periodischen Systems der Elemente sowie zusätzlich oder alternativ aus Verbindungen der Elemente der 3. Nebengruppe des Periodischen Systems, wie Scandium, Yttrium oder Lanthan, bestehen. Die katalytische Aktivität (A) kann über den Sauerstoffgehalt (V) des zugeführten Gasgemisches (44, 46) eingestellt werden.



Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 98 802 012/281

10/22

DE 196 37 727 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur katalytischen Verbrennung eines fossilen Brennstoffs in einer Verbrennungsanlage, insbesondere in einer Gasturbinenbrennkammer, bei dem ein Brennstoff-Sauerstoff-Gemisch oder ein Brennstoff-Frischluf-Gemisch mit überstöchiometrischem Sauerstoffanteil mit einem Oxidationskatalysator kontaktiert wird. Sie bezieht sich auch auf eine Anordnung zur Durchführung des Verfahrens.

Bei der Verbrennung von fossilen Energieträgern bilden sich stets unerwünschte Stickoxide. Ihre Bildungsrate steigt überproportional mit der bei der Verbrennung herrschenden Temperatur. Der Verminderung der Bildung durch Primärmaßnahmen, wie z. B. der Absenkung der Flammtemperatur oder der Verbrennung mit reinem Sauerstoff statt mit Frischluft, sind enge technische oder/und kostenmäßige Grenzen gesetzt.

Zur nachträglichen Verminderung des Anteils der Stickoxide in den Verbrennungsabgasen von Verbrennungsanlagen haben sich als sogenannte Sekundärmaßnahmen DeNOx-Anlagen durchgesetzt. In diesen DeNOx-Anlagen werden die Stickoxide mit Hilfe von DeNOx-Katalysatoren in Gegenwart eines zugemischten Reduktionsmittels — im Kraftwerksbereich ist dies Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) — zu harmlosem Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) und zu Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) reduziert. Es ist aber eine Eigenart dieser DeNOx-Anlagen, daß sie einen deutlichen Druckabfall im Abgaskanal erzeugen, welcher den Gesamtwirkungsgrad des Kraftwerkes minimiert. Darüber hinaus müssen ihnen permanent beachtliche Mengen an Reduktionsmittel zugeführt werden. Diese zusätzlichen Betriebskosten sowie die Baukosten dieser recht voluminösen DeNOx-Anlagen verteuern den Preis je erzeugter Kilowattstunde Elektrizität nicht unerheblich.

Es ist auch schon bekannt, daß katalytische Brennkammern, die den Brennstoff flammlos verbrennen, bei tieferen Temperaturen arbeiten können. In ihnen werden daher von vornherein weniger Stickoxide erzeugt als bei konventionellen Brennkammern mit ihren recht heißen Flammen. Katalytische Brennkammern haben jedoch die Eigenschaft, daß ihre katalytische Aktivität mit der Temperatur ansteigt. Dies führt leicht zu örtlichen Überhitzungen des Katalysators, durch die vermehrt Stickoxide gebildet werden. Solche lokalen Überhitzungen können auch zur Zerstörung des Katalysators führen.

Durch die EP 0 576 697 A1 ist es bereits bekannt, einen Brennraum für Gasturbinen sowohl mit Vormischbrennkammern als auch mit katalytischen Brennkammern auszurüsten. Dabei befinden sich die Vormischbrennkammern neben den katalytischen Brennkammern, so daß die heißen Flammen der Vormischbrennkammern nicht direkt auf die katalytischen Oberflächen der katalytischen Brennkammern auftreffen können. Diese sind so vor unmittelbarer Überhitzung durch die Flammen der Vormischbrennkammern geschützt. Zur Vorheizung sind die katalytischen Brennkammern mit einer Abgasrückführung versehen, wobei das Abgas aus dem Brennraum über eine Art Strahlpumpe mit der Frischluft vermischt die katalytischen Brennkammern durchströmt und diese vorwärmt, ohne sie zu überhitzen. Diese Konstruktion löst jedoch nicht das Problem, daß sich die katalytischen Oberflächen bei der Inbetriebnahme der katalytischen Brennkammer weiter aufheizen, dabei ihre katalytische Aktivität weiter steigern, wobei sich schließlich der überwiegende Anteil des

Stoffumsatzes bei der Oxidation auf verhältnismäßig kleine Areale konzentriert, die sich dadurch weiter erhitzen und dabei katalytisch noch aktiver werden. Dies kann nicht nur dazu führen, daß sich diese Areale des Katalysators bis zur Selbstzerstörung aufheizen, sondern dies führt auch dazu, daß in diesen Arealen die Temperatur, bei der die Oxidation stattfindet, höher ansteigt, als unbedingt notwendig. Daher werden vermehrt Stickoxide gebildet.

Durch die US-A 4,040,252 ist eine Brennkammeranordnung für Gasturbinen bekannt, bei der in Strömungsrichtung der Gase hinter einer konventionellen Brennkammer Oxidationskatalysatoren angeordnet sind. Diese Brennkammeranordnung wird konventionell mit der konventionellen Brennkammer, d. h. mit Flamme angefahren, wobei die heiße Flamme der konventionellen Brennkammer durch die katalytischen Oberflächen strömt und diese aufheizt. Dies kann bereits beim Anfahren zur Überhitzung der katalytischen Oberflächen und zu deren Zerstörung führen. Nur wenn nach Aufheizung der katalytischen Oberflächen durch die heiße Flamme der konventionellen Brennkammer deren Flamme bei nunmehr sehr magerem eingestelltem Brennstoff-Luftgemisch erlischt, gibt es bei dieser Ausführung einen schmalen Leistungsbereich, in dem mit der immisionsgünstigeren flammlosen katalytischen Verbrennung gearbeitet werden kann. Aber auch hier besteht die Gefahr, daß es im Katalysator — wegen der Zunahme der katalytischen Aktivität mit der Temperatur — lokal zu heißeren und damit katalytisch aktiveren und sich dadurch weiter aufheizenden Zonen kommt. In diesen Zonen können Temperaturen erreicht werden, die einerseits den Katalysator zerstören und die andererseits die vermehrte Bildung von Stickoxiden zur Folge haben.

Die gleichen Probleme, die anhand der US-A 4,040,252 geschildert wurden, ergeben sich auch für einen Brennkammeraufbau, der in der US-A-3,943,705 offenbart ist. Auch hier ist ein Oxidationskatalysator in Strömungsrichtung der Brenngase hinter einer Vielzahl kleinerer konventioneller Brennkammern angeordnet. Auch hier besteht die Gefahr der Überhitzung des Oxidationskatalysators durch die heißen Abgase der konventionellen Brennkammern, und auch hier kann es bei rein katalytischem Betrieb innerhalb des Katalysators zu örtlichen Überhitzungen kommen, indem sich diese heißeren Zonen des Katalysators noch weiter aufheizen mit den bereits genannten negativen Folgen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahren und Anordnung anzugeben, um den Anteil der Stickoxide im Verbrennungsabgas einer Verbrennungsanlage durch Primärmaßnahmen, d. h. durch flammlose katalytische Oxidation des Brennstoff-Sauerstoff- oder Brennstoff-Luft-Gemisches, so weit wie möglich abzusinken und dabei lokale Überhitzungen im Bereich des Katalysators sowohl zum Schutz des Katalysators selbst als auch zur Minimierung der Stickoxidproduktion zu vermeiden.

Die oben genannte Aufgabe wird bezüglich des Verfahrens erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Brennstoff-Sauerstoff-Gemisch oder das Brennstoff-Frischluf-Gemisch mit überstöchiometrischem Sauerstoffanteil mit einem Oxidationskatalysator kontaktiert wird, dessen katalytisch aktives Material Titanoxid in der Rutilmodifikation enthält.

Dies hat zur Folge, daß die Temperatur in der Brennkammer der Verbrennungsanlage durch bloße Regelung der Brennstoffrate im Sauerstoff-Inertgasgemisch

oder in der Frischluftmenge auf die aus werkstofftechnischen Gründen derzeit maximal zulässige Gasturbineneintrittstemperatur eingestellt werden kann. Das heißt, die Temperatur kann auf diese Weise stets deutlich unter der sonst üblichen Flammtemperatur gehalten werden. Durch diese Primärmaßnahme wird die temperaturabhängige Bildungsrate der Stickoxide deutlich abgesenkt. Darüber hinaus werden durch die begrenzbare katalytische Aktivität des Katalysators etwaige lokale Überhitzungen vermieden. Dies dient sowohl dem Schutz des Katalysators vor Überhitzung, als auch der Begrenzung der Bildung von Stickoxiden.

Bezüglich der Anordnung wird die obengenannte Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß ein Gasweg für ein Brennstoff-Sauerstoff-Gemisch oder ein Brennstoff-Frischluft-Gemisch vorgesehen ist, und daß im Gasweg ein Oxidationskatalysator eingebaut ist, dessen katalytisch aktives Material Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ) in der Rutilmodifikation enthält.

Titanoxid in der Rutilmodifikation katalysiert im hier interessierenden Temperaturbereich von 1000 bis 1400°C die Oxidation von Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff. Die Erfindung basiert auf der Erkenntnis, daß die katalytische Aktivität dieses Oxidationskatalysators nicht, wie sonst üblich, von der Menge eines katalytisch aktiven Elementes — wie etwa bei Platinkatalysatoren von den Anteilen an Platin — abhängt, sondern daß die katalytische Aktivität von der Dichte der Sauerstoffdefektstellen im Kristallgitter abhängt. Diese Dichte der Sauerstoffdefektstellen ist materialbedingt nach oben hin begrenzt und darüber hinaus durch den lokal und momentan vorhandenen Sauerstoffgehalt oder Sauerstoffpartialdruck und durch die Temperatur beeinflussbar.

In besonders vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung kann das Katalysatormaterial außer Titanoxid in der Rutilmodifikation auch noch mindestens einen Dotierungsstoff enthalten, der aus der Verbindung der Elemente der Ordnungszahlen 58 (Cer) bis 72 (Tantal) sowie zusätzlich oder alternativ aus der Verbindung der Elemente der 3. Nebengruppe des Periodischen Systems, wie Scandium (Sc), Yttrium (Y) oder Lanthan (La), besteht. Dabei sollte sich die Menge aller Dotierungsstoffe zu Titanoxid wie 30 bis 0 Gew.-% zu 70 bis 100 Gew.-% verhalten. Mit dieser Dotierung des Titanoxids läßt sich sowohl die katalytische Aktivität günstig beeinflussen als auch einer vorzeitigen Materialermüdung im Temperaturbereich von 1000—1400°C vorbeugen. Diese Ermüdung würde sich durch einen Verlust an spezifischer Oberfläche anzeigen.

Die Thermoschockempfindlichkeit des Oxidationskatalysators läßt sich deutlich steigern, wenn in zweckmäßiger Weiterbildung dem Katalysatormaterial als weiterer Dotierungsstoff ein Metall, wie insbesondere Zirkon (Zr), Cer (Ce) oder Hafnium (Hf), in der Fluoritstruktur zugesetzt ist.

Anzumerken ist noch, daß die hier beschriebene katalytische Verbrennung eine Verbrennung des fossilen Brennstoffs mit Hilfe eines Brenners unterstützen kann. Für diesen Fall ist dann vorgesehen, daß der Oxidationskatalysator einer herkömmlichen Brennkammer, beispielsweise einer Vormischbrennkammer oder einer Diffusionsbrennkammer bei einer Turbine, zugeordnet ist.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand der Figuren erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Gasturbine mit teilweise aufgebrochener Brennkammer,

Fig. 2 eine perspektivische Ansicht eines Katalysatorelements der Fig. 1 und

Fig. 3 ein Diagramm, in dem die katalytische Aktivität A des Katalysators in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt V in Volumenprozent aufgetragen ist.

In der schaubildlichen Darstellung der Fig. 1 erkennt man eine große Gasturbine 1, wie sie in einem Gasturbinenkraftwerk sowie in einem Gas- und Dampfturbinenkraftwerk zum Antrieb eines Generators verwendet wird. Eine solche Gasturbine 1 hat üblicherweise eine Leistung von einigen 100 MW. Die dargestellte Gasturbine 1 umfaßt einen Frischluftverdichter 4 und eine Abgasturbine 8, die auf einer gemeinsamen Welle 6 gelagert sind. Die Welle 6 ist auf der Seite des Frischluftverdichters 4 an einem hier nur angedeuteten Generator 2 angekuppelt. Zwischen dem Frischluftverdichter 4 und der Abgasturbine 8 sind an einem Zwischenteil 10 zwei radial angeordnete Brennkammern 12 und 14 zu erkennen. In jede der beiden Brennkammern 12, 14 münden im Ausführungsbeispiel je zwei Brennstoffzuführungsleitungen 16, 18 bzw. 20, 22.

In Fig. 1 ist die Brennkammer 14 aufgebrochen dargestellt, so daß ihr Aufbau zu erkennen ist. Die Brennkammer 14 enthält einen zentrisch angeordneten inneren Brennraum 24 innerhalb einer zylindrisch-konischen Wand 40. Das Brennkammergehäuse ist mit 26 bezeichnet. Der Zwischenraum 28 zwischen dem Brennkammergehäuse 26 und der Wand 40 des inneren Brennraums 24 dient als (im Querschnitt ringförmiger) Strömungskanal für die vom Frischluftverdichter 4 kommende verdichtete Frischluft. Jeweils an dem dem Zentrum der Gasturbine 1 abgewandten Ende der Brennkammer 12, 14 sind die beiden Brennstoffzuführungsleitungen 16, 18 bzw. 20, 22 angeschlossen. Die Leitungen 20, 22 münden in je eine Gasausströmdüse 30 bzw. 32, die in den an diesem Ende der Brennkammer 14 offenen Brennraum 24 hineinragen. Den beiden Gasausströmdüsen 30, 32 ist in Strömungsrichtung der Gase in einem gewissen Abstand ein den gesamten Querschnitt des Brennraumes 24 ausfüllender Gasdiffusor 34 nachgeschaltet. Diesem folgt in einem vorgegebenen Abstand ein den gesamten Querschnitt des Brennraumes 24 ausfüllender Oxidationskatalysator 36. Dieser besteht im Ausführungsbeispiel aus zwei aufeinander gesetzten Lagen 48, 50 von Katalysatorelementen 38.

Die Wand 40 des Brennraumes 24 ist in Strömungsrichtung hinter dem Oxidationskatalysator 36 mit keramischen Platten 42, sogenannten Hitzeschildern, ausgekleidet. Bei letzteren ist im Ausführungsbeispiel, ebenso wie bei den Katalysatorelementen 38, eine Tragstruktur mit katalytisch aktivem Material beschichtet. An dem dem Zwischenteil 10 zugewandten Ende des Brennraumes 24 ist die hier konische Wand 40 des Brennraumes 24 mit kleinen Öffnungen 43 versehen. Über diese Öffnungen 43 können heiße Brenngase in den Zwischenraum 28 einströmen.

Das in Fig. 2 perspektivisch dargestellte Katalysatorelement 38 enthält als Tragstruktur einen keramischen Wabenkörper 39 aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dieser Wabenkörper 39 könnte aber ebenso gut auch aus Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ ) oder aus einer  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik bestehen. Der Wabenkörper 39 hat, wie die Fig. 2 zeigt, durchgehende, zueinander parallele Kanäle 52 von rechteckigem Querschnitt, durch die die vom Gasdiffusor 34 kommenden Gase strömen können. Der Wabenkörper 39 ist an seiner Oberfläche mit dem katalytisch

aktiven Material beschichtet. Dieses Beschichten ist im Ausführungsbeispiel durch Eintauchen des Wabenkörpers 39 in eine wäßrige Ausschleimung des katalytisch aktiven Materials und anschließendes Sintern erfolgt. Alternativ ist es auch möglich, das katalytisch aktive Material alleine zu extrudieren und zu sintern oder mit nicht-katalytischem keramischen Material zu vermischen und aus dieser Mischung den Wabenkörper 39 zu extrudieren und zu sintern. Auch ein Aufwalzen auf eine Tragstruktur und anschließendes Sintern ist möglich.

Das verwendete katalytisch aktive Material des Oxidationskatalysators 36 besteht im wesentlichen aus Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ) in der Rutilmodifikation. Darüber hinaus sind dem Titanoxid als Dotierungsstoffe temperaturfeste Verbindungen der Elemente mit den Ordnungszahlen 58 (Cer) bis 72 (Tantal) zugemischt. Alternativ oder additiv könnten auch temperaturfeste Verbindungen von Elementen der 3. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente, wie Scandium (Sc), Yttrium (Y) oder Lanthan (La), beigegeben sein. Diese Elemente haben die Eigenschaft, daß mit ihnen die katalytische Aktivität im interessierenden Temperaturbereich von 1000 bis 1500°C eingestellt werden kann, wenn mit Mischungsverhältnissen von Titanoxid zu den genannten Dotierungsstoffen von 70 bis 100 Gew.-% zu 30 bis 0 Gew.-% gearbeitet wird.

Im Ausführungsbeispiel ist dem katalytisch aktiven Material außer den vorgenannten Dotierungsstoffen noch Zirkonoxid in der Fluoritstruktur in Mengen von 2 Gew.-% zugemischt. Dadurch wird die Standfestigkeit des katalytisch aktiven Materials, insbesondere bei hohen Temperaturen, bedeutend erhöht. Dies hängt damit zusammen, daß sich Zirkonoxid versinterungshemmend auswirkt. Hierdurch wird einer Verkleinerung der katalytisch aktiven Oberfläche, d. h. der Porosität, durch Versintern entgegengewirkt. Ebenso gut könnten hierzu aber auch Cer oder Hafnium in der Fluoritstruktur in Mengen von etwa 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Es wurde herausgefunden, daß die katalytische Aktivität A dieses Katalysatormaterials direkt mit der Anzahl der Sauerstoffdefektstellen zusammenhängt. Die Fig. 3 zeigt die Anzahl der Sauerstoffdefektstellen im katalytisch aktiven Material, d. h. die katalytische Aktivität A, in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt V im Gas, der in Vol.-% angegeben ist. Danach steigt die Zahl der Sauerstoffdefektstellen mit abnehmendem Sauerstoffgehalt V. Dieser Vorgang ist reversibel. Darüber hinaus ist die Geschwindigkeit, mit der sich die Zahl der Sauerstoffdefektstellen an den herrschenden Sauerstoffgehalt V anpaßt, bei höherer Temperatur größer als bei niedrigerer Temperatur. Somit läßt sich durch bloße Änderung des Sauerstoffgehalts V die katalytische Aktivität A des Oxidationskatalysators 36 reversibel beeinflussen. Von besonderer Bedeutung ist dabei, daß die Anzahl der Sauerstoffdefektstellen und damit die katalytische Aktivität A mit sinkendem Sauerstoffgehalt bis zu einem bestimmten Höchstwert  $A_0$  ansteigt und danach etwa konstant bleibt. Das heißt, die katalytische Aktivität A steigt, wie allgemein üblich, zunächst mit der Temperatur an. Dieser Effekt wird noch durch eine Steigerung der Sauerstoffdefektstellen verstärkt, die sich durch den bei der Oxidation sich vermindern den Sauerstoffgehalt ergibt. Aber anders als bei vorbekannten Oxidationskatalysatoren bleibt hier die katalytische Aktivität A konstant, sobald die maximal mögliche Defektstellendichte erreicht ist. Daraus folgt in der Praxis, daß die katalytische Aktivität A so eingestellt werden kann, daß sie in Strömungsrichtung der Gase infolge der steigenden

Temperatur und des abnehmenden Sauerstoffgehalts V ansteigt und dabei einen Maximalwert erreicht, der dann nicht mehr überschritten werden kann. Dadurch ist es nicht mehr möglich, daß — wie bei bekannten Oxidationskatalysatoren — durch lokale geringfügige Temperaturschwankungen die geringfügig heißeren Stellen durch eine intensivierte katalytische Reaktion noch heißer werden. Der vorliegende Oxidationskatalysator 36 hat sozusagen eine eingebaute Temperaturbegrenzung.

Mit der Begrenzung der Maximaltemperatur wird einerseits der Oxidationskatalysator vor Überhitzung geschützt, andererseits aber auch die Bildungsrate der Stickoxide begrenzt. Allein schon das Fehlen von lokalen Temperaturexzessen im Katalysatorbereich mindert die mittlere Bildungsrate der Stickoxide. Darüber hinaus kann die Bildungsrate der Stickoxide zusätzlich dadurch abgesenkt werden, daß die katalytische Aktivität und damit die Temperatur im Oxidationskatalysator durch vermehrte Frischluftzufuhr oder verminderte Brennstoffzufuhr auf einen Wert gesenkt wird, der der maximal zulässigen Gaseintrittstemperatur in der Verbrennungskraftmaschine angepaßt ist. Dies führt im weiteren dazu, daß eine nachgeschaltete DeNOx-Anlage konventioneller Art sehr viel kleiner ausgeführt werden kann, was sowohl die Installationskosten als auch die Betriebskosten senkt. Durch den damit einhergehenden geringeren Druckabfall im Abgaskanal der Gasturbine wird so zugleich auch ein höherer Gesamtwirkungsgrad der Kraftwerksanlage erreicht. In extremen Fällen ist es, wie noch gezeigt wird, sogar denkbar, durch die flammlose katalytische Oxidation des fossilen Brennstoffes die nachgeschaltete DeNOx-Anlage gänzlich einzusparen.

Wie erwähnt, ist im Ausführungsbeispiel von Fig. 1 die Wand 40 des inneren Brennraumes 24 auf der Innenseite in Strömungsrichtung der Gase hinter dem Oxidationskatalysator 36 mit keramischen Platten oder Brennkammersteinen 42 ausgekleidet. Diese Brennkammersteine 42 sind im Ausführungsbeispiel Tragplatten, speziell Keramikplatten, die oberflächlich ebenfalls mit dem katalytisch aktiven Material belegt sind. Hierzu wurde eine Pulvermischung des Titanoxids und der verwendeten Dotierungsstoffe im Flammstutzverfahren auf die Tragstruktur der Brennkammersteine 42 aufgespritzt. Alternativ wäre es auch möglich, eine Mischung des Titanoxids mit den gewählten Dotierungsstoffen durch ein Kopräzipitationsverfahren aus einer wäßrigen Lösung auszufällen und auf der keramischen Unterlage (Tragstruktur), etwa durch Aufwalzen, aufzutragen und dann auf dieser Unterlage durch Sintern zu befestigen.

Beim Betrieb der Gasturbine 1 wird vom Frischluftverdichter 4 Frischluft 44 angesaugt, verdichtet und in den Zwischenraum 28 zwischen der Wand 40 des inneren Brennraums 24 und dem Brennkammergehäuse 26 gedrückt. Dies ist durch Pfeile veranschaulicht. Dort kühlt die zuströmende, verdichtete Frischluft 44 die Wand 40 des inneren Brennraumes 24; sie wird dabei selbst aufgewärmt. Diese Aufwärmung wird noch gesteigert, weil die Wand 40 des inneren Brennraums 24 in Strömungsrichtung hinter dem Oxidationskatalysator 36 die kleinen Öffnungen 43 enthält, durch die heißes Abgas 47 im Zwischenraum 28 der zuströmenden Frischluft 44 zugemischt wird. Am Kopf der Brennkammer 14 strömt die aufgeheizte, verdichtete Frischluft 44 in den dort offenen Brennraum 24 ein. Sie vermischt sich dort mit dem über die Brennstoffzuführungsleitungen



20, 22 und die Gasausströmdüsen 30, 32 zuströmenden Brenngas 46. Für den Fall optimaler katalytischer Verbrennung wird (durch nicht gezeigte Mittel) dafür gesorgt, daß der Sauerstoffanteil überstöchiometrisch zugeführt wird. Durch den Gasdiffusor 34 wird das Frischluft-Brenngasgemisch 44, 46 gleichmäßig über den gesamten Querschnitt des inneren Brennraumes 24 verteilt. Gleiches geschieht in der Brennkammer 12.

Beim Kontakt mit dem durch die Verbrennungswärme auf Betriebstemperatur aufgeheizten Oxidationskatalysator 36 oxidiert der Sauerstoff das Brenngas 46. Dies geschieht dank der bei 1000 bis 1400°C recht hohen katalytischen Aktivität des Oxidationskatalysators 36 bereits deutlich unter der Temperatur der Flamme, mit der dasselbe Brennstoff-Luftgemisch 44, 46 sonst verbrennen würde. Und — was besonders wichtig ist — dies geschieht auch bei einem extrem mager eingestellten, sonst nicht mehr zündfähigen, Brennstoff-Luftgemisch 44, 46.

Weil die katalytische Aktivität A dieses Oxidationskatalysators 36 mit abnehmendem Sauerstoffgehalt ansteigt, ist es dem Betreiber an die Hand gegeben, die Temperatur im Katalysator 36 durch dosierte Zugabe des Brennstoffes 46 und/oder der Frischluft 44 in weiten Grenzen einzustellen. Außerdem muß der Betreiber nicht befürchten, daß der Katalysator 36 beim Arbeiten im oberen Aktivitätsbereich sich überhitzen kann, weil es keinen positiven Rückkopplungseffekt in diesem Bereich mehr mit der Temperatur gibt. D. h. zufällige lokale Temperaturerhöhungen gehen — anders als bei anderen Katalysatoren — ab einer bestimmten oberen Aktivität  $A_0$  nicht mit einer Steigerung der katalytischen Aktivität A einher; sie schaukeln sich dadurch nicht weiter auf. Dies erlaubt es, weit unter der üblichen Flammtemperatur zu arbeiten, und zwar ohne lokale Temperaturexzesse, und damit läßt sich die primäre Erzeugung von Stickoxiden zuverlässig zu minimieren. Lediglich beim Anfahren einer noch kalten Verbrennungsanlage 1, wenn der Katalysator 36 noch nicht seine Betriebstemperatur erreicht hat, muß an den Gasausströmdüsen 30, 32 Brennstoff 46 so lange mit Flamme verbrannt werden, bis der Katalysator 36 seine Betriebstemperatur erreicht hat. Für diese induzierte Verbrennung mit Flamme sind nicht gezeigte herkömmliche Brenner vorgesehen. Sobald die Betriebstemperatur erreicht ist, kann das Brennstoff-Frischluft-Gemisch 44, 46 magerer eingestellt werden, bis die Flamme verlöscht und die Oxidation in der geschilderten Weise flammlos bei Temperaturen deutlich unter der Flammtemperatur erfolgt.

Um eine optimale Einstellbarkeit der Katalysatortemperatur zu ermöglichen, d. h. um einerseits eine lokale Überhitzung leichter auszuschließen und andererseits auch eine Auskühlung des Katalysatorelementes leichter zu vermeiden, hat es sich als sehr zweckmäßig erwiesen, wenn die spezifische Oberfläche des Katalysatorelementes 39 im Bereich von 1 bis 40 m<sup>2</sup> pro Gramm liegt. Recht gute Ergebnisse können durch Tränken einer inerten Keramik mit einer spezifischen Oberfläche von 5 m<sup>2</sup> pro Gramm mit einer wäßrigen Aufschlämmung der katalytischen Substanz erreicht werden. Gute Ergebnisse werden auch durch Kopräzipitieren der Mischung des Titanoxids mit den gewählten Dotierungsstoffen, d. h. dem gemeinsamen Ausfällen der Stoffe aus einer wäßrigen Lösung, erhalten. Dabei kann dieses Kopräzipitat entweder zu Wabenkörpern extrudiert und dann gesintert oder aber auf einer keramischen Unterlage aufgetragen und gemeinsam mit letzterer gesintert werden.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Verbrennung eines fossilen Brennstoffs (46) in einer Verbrennungsanlage (1), insbesondere in einer Gasturbinenbrennkammer (24), bei dem ein Brennstoff-Sauerstoff-Gemisch oder ein Brennstoff-Frischluft-Gemisch (44, 46) mit überstöchiometrischem Sauerstoffanteil mit einem Oxidationskatalysator (36) kontaktiert wird, dessen katalytisch aktives Material Titanoxid (TiO<sub>2</sub>) in der Rutilmodifikation enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Aktivität (A) des Oxidationskatalysators (36) durch den lokal vorhandenen Sauerstoffgehalt (V) oder durch die Zufuhr des Brennstoffs (46) beeinflusst wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Verbrennung eine Brenner-induzierte Verbrennung des fossilen Brennstoffs (46) unterstützt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der katalytischen Verbrennung eine Brenner-induzierte Verbrennung des fossilen Brennstoffs (46) vorausgeht.
5. Anordnung zur katalytischen Verbrennung eines fossilen Brennstoffs (46) in einer Verbrennungsanlage (1), insbesondere in einer Gasturbinenbrennkammer (24), bei der ein Gasweg (24) für ein Brennstoff-Sauerstoff-Gemisch oder ein Brennstoff-Frischluft-Gemisch (44, 46) vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß im Gasweg (24) ein Oxidationskatalysator (36) eingebaut ist, dessen katalytisch aktives Material Titanoxid (TiO<sub>2</sub>) in der Rutilmodifikation enthält.
6. Anordnung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationskatalysator (36) in Kombination mit einer herkömmlichen Brennkammer, etwa einer Vormischbrennkammer oder einer Diffusionsbrennkammer, geschaltet ist.
7. Anordnung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material des Oxidationskatalysators (36) außer Titanoxid (TiO<sub>2</sub>) auch noch mindestens einen Dotierungsstoff enthält, der aus mindestens einer thermisch stabilen Verbindung der Elemente der Ordnungszahlen 58 (Cer) bis 72 (Tantal) sowie zusätzlich oder alternativ aus mindestens einer Verbindung der Elemente der 3. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente, wie Scandium (Sc), Yttrium (Y) oder Lanthan (La), besteht, wobei sich die Mengen aller Dotierungsstoffe zu Titanoxid (TiO<sub>2</sub>) wie 30 bis 0 Gew.-% zu 70 bis 100 Gew.-% verhalten.
8. Anordnung nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material des Oxidationskatalysators (36) als Dotierungsstoff mindestens ein Metall, wie Zirkon (Zr), Cer (Ce) und/oder Hafnium (Hf), in der Fluoritstruktur enthält.
9. Anordnung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material des Oxidationskatalysators (36) durch Kopräzipitation seiner einzelnen Komponenten gewonnen und durch anschließendes Sintern der auf einer Tragstruktur (38) aufgetragenen Masse auf der Tragstruktur (38) befestigt ist.
10. Anordnung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Material für eine Tragstruktur (38) mit einer wäßrigen Aufschlämmung

mung des katalytisch aktiven Materials des Oxidationskatalysators (36) imprägniert und anschließend gesintert ist.

11. Anordnung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das im Oxidationskatalysator (36) katalytisch aktive Material durch Aufwalzen auf einer Tragstruktur aufgebracht und anschließend gesintert ist.

12. Anordnung nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytisch aktive Material des Oxidationskatalysators (36) als Pulvermischung durch Flammgespritzen auf eine Tragstruktur aufgebracht ist.

13. Anordnung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Tragstruktur ein keramischer Wabenkörper (39) vorgesehen ist.

14. Anordnung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Tragstruktur eine Keramikplatte vorgesehen ist.

15. Anordnung nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Tragstruktur (38) Keramikmaterial aus einem oder mehreren der Stoffe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  oder  $\text{SiO}_2$  vorgesehen ist.

16. Anordnung nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Tragstruktur samt katalytisch aktivem Material als Brennkammerstein (42) ausgebildet ist.

17. Anordnung nach einem der Ansprüche 5 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationskatalysator (36) mehrere dicht nebeneinander angeordnete Katalysatorelemente (38) umfaßt, die in ihrer Gesamtheit den gesamten Strömungsquerschnitt des Gaswegs, vorzugsweise des Brennraumes (24) einer Brennkammer (12, 14), ausfüllen.

18. Anordnung nach einem der Ansprüche 5 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß im Gasweg (24) mehrere, den gesamten Querschnitt ausfüllende Lagen (48, 50) von Katalysatorelementen (38) in Strömungsrichtung hintereinander angeordnet sind.

19. Anordnung nach einem der Ansprüche 5 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß in der Wand (40) des Brennraumes (24) einer Brennkammer (14) Öffnungen (43) zur Zumischung eines Teils der heißen verbrannten Abgase (47) zu der dem Oxidationskatalysator (36) zuströmenden Frischluft (44) zwecks Temperierung des Oxidationskatalysators (36) vorgesehen sind.

20. Anordnung nach einem der Ansprüche 5 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Oberfläche des Oxidationskatalysators (36) größer als  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  und kleiner als  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

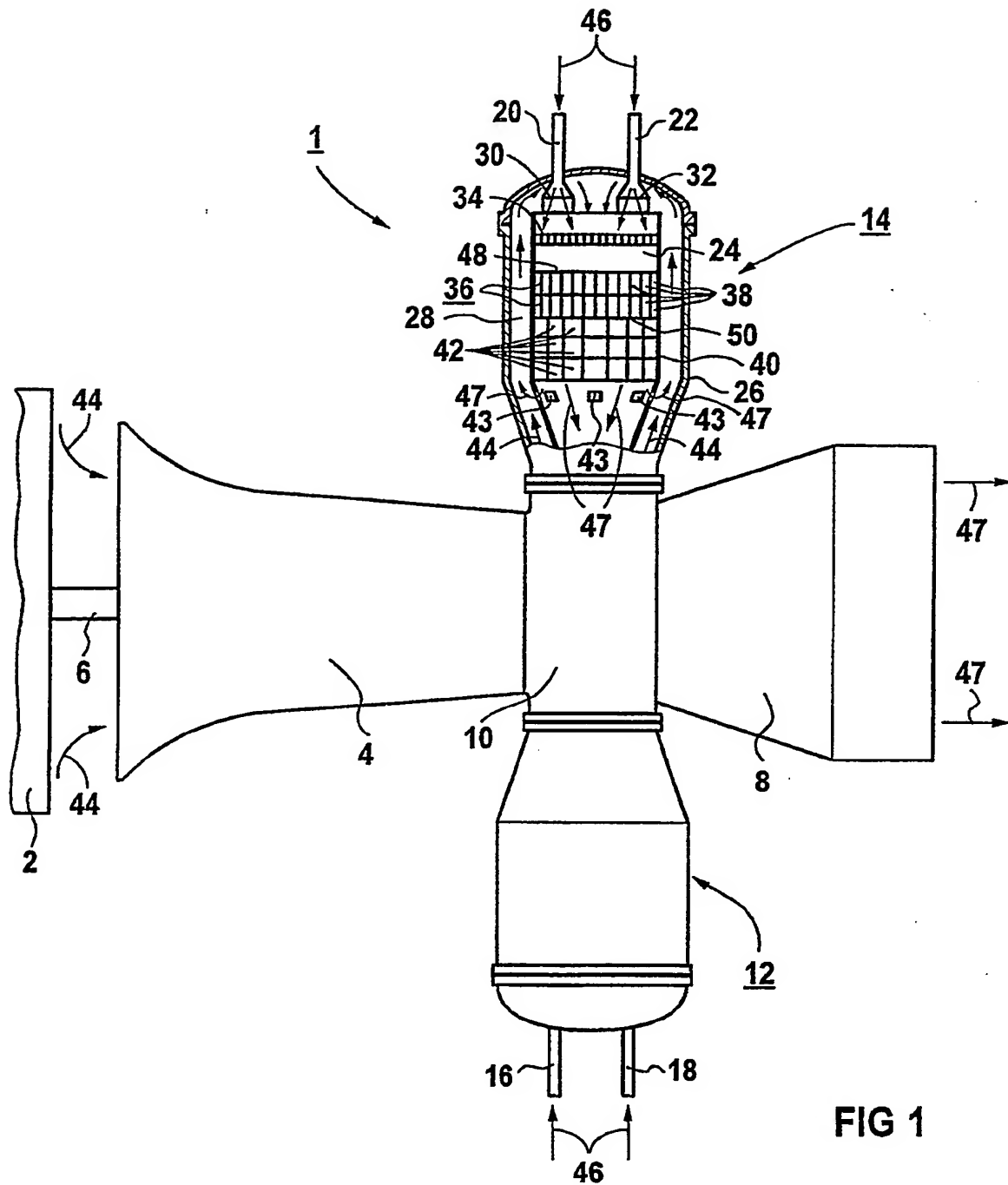


FIG 1

